

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-279356

(43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.Cl.

C07C 63/38
B01J 31/04
C07C 51/265
// C07B 61/00

(21)Application number : 05-070141

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1993

(72)Inventor : MITSUNE NORIOKI
NAGAOKA HIDEO
MAEDA ATSUHISA

(54) PRODUCTION OF 2,6-NAPHTHALENEDICARBOXYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently produce 2,6-naphthalenedicarboxylic acid in a high quality and yield by catalytically oxidizing 2,6-dimethylnaphthalene with molecular oxygen.

CONSTITUTION: 2,6-Dimethylnaphthalene is continuously fed to a reactional system in the presence of an oxidation catalyst containing cobalt, manganese and bromine and the feeding rate thereof per hr is controlled within the range of 0.01-0.1 the weight of the reactional solution to carry out the reaction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.12.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279356

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 63/38		8930-4H		
B 0 1 J 31/04	X	8017-4G		
C 0 7 C 51/265		8930-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-70141

(22)出願日 平成5年(1993)3月29日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 三根 法興

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 長岡 秀男

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 前田 敦央

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 2, 6-ナフタレンジカルボン酸の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 2, 6-ジメチルナフタレンを分子状酸素により接触酸化し、効率的且つ高品質収率で2, 6-ナフタレンジカルボン酸を製造する。

【構成】 コバルト、マンガン及び臭素を含む酸化触媒の存在下、2, 6-ジメチルナフタレンを連続的に反応系に供給し、且つその供給量を時間当たり、反応液重量の0.01~0.1倍の範囲に制御して該反応を実施する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2, 6-ジメチルナフタレンを溶媒中で、コバルト、マンガン及び臭素を含む酸化触媒の存在下、分子状酸素により接触反応させて2, 6-ナフタレンジカルボン酸を製造する方法において、2, 6-ジメチルナフタレンを連続的に反応系に供給し、且つその供給量を時間当たり、反応液重量の0.01~0.1倍の範囲に制御して該反応を実施することを特徴とする2, 6-ナフタレンジカルボン酸の製造方法。

【請求項2】 前記酸化触媒がコバルトの酢酸塩または臭素化物、マンガンの酢酸塩または臭素化物、および臭素化合物を含有するものである請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記臭素化合物が臭化水素、臭化ナトリウム、臭化カリウムおよび臭化アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記触媒におけるコバルトおよびマンガンの原子の合計モル量が、時間当たりの2, 6-ジメチルナフタレン供給量(モル)の0.005~0.5倍の範囲である請求項1または2に記載の方法。

【請求項5】 前記反応が150~220℃の温度で実施される請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、2, 6-ナフタレンジカルボン酸(以下2, 6-NDCAと略記することがある)の製造方法に関するものである。2, 6-NDCAは、ポリエチレンナフタレート(PEN樹脂)などの高機能性樹脂の原料として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】2, 6-NDCAの製造法としては、例えば2, 6-ジアルキルナフタレンを脂肪族カルボン酸溶媒中で酸化触媒の存在下分子状酸素と接触酸化する方法、ナフトエ酸をアルカリ塩として熱不均化する方法(ヘンケル転移)等を挙げることができるが、現状では前者の方法が収率(選択率)の点で優れているようである。更に、2, 6-ジアルキルナフタレンとしては、2, 6-ジメチルナフタレン(以下DMNと略すことがある)の方が2, 6-ジエチルナフタレン及び2, 6-ジイソプロピルナフタレン(DIPNと略すことがある)などに比べ、高品質の2, 6-NDCAが高収率で得られるようであり、この方法について種々の検討がなされている。

【0003】前記接触酸化法に関する従来技術によれば、高品質の2, 6-NDCAを得るためには原料の2, 6-ジアルキルナフタレンの供給方法が重要な要素の一つである。例えば、特公昭56-3337号公報では、DMNを酢酸100モルに対し1グラム原子以上の量で反応器に一括仕込んで酸化反応が実施されている。特開平2-164847号公報では、DIPNの供給速

2

度F(モル/時間)に対する全触媒金属量M(モル)

[M/F]を2~6あるいは10以上に調節して酸化反応が実施されている。また、ナフタレンジカルボン酸の製造と類似技術である、テレフタル酸の製造においても、p-キシレンの供給方法に関する技術が種々提案されている(例えば、特公昭47-2622号、同56-21016号及び同47-35899号公報)。これら先行技術において、2, 6-NDCAの製造技術はバッチ反応に関するものであり、より効率的な半回分式または連続式プロセスの参考とはならず、テレフタル酸の製造技術についてはベンゼン骨格化合物であり、該技術をDMNのようなナフタレン環骨格化合物の酸化には必ずしも適用することはできない。また、DIPNの酸化技術についても、DMNの酸化機構および触媒量などの反応条件が異なっており、この技術もそのまま2, 6-NDCAの製造に適用することはできない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、DMNの分子状酸素による酸化反応により、効率的且つ高品質の2, 6-NDCAを製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題の解決について種々検討を重ねたところ、原料DMNの供給が特定の条件を満たすように制御されるならば、良好な結果が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、2, 6-ジメチルナフタレンを溶媒中で、コバルト、マンガン及び臭素を含む酸化触媒の存在下、分子状酸素により接触反応させて2, 6-ナフタレンジカルボン酸を製造する方法において、2, 6-ジメチルナフタレンを連続的に反応系に供給し、且つその供給を時間当たり、反応液重量の0.01~0.1倍の範囲に制御して該反応を実施することを特徴とする2, 6-ナフタレンジカルボン酸の製造方法である。

【0006】

【発明の具体的な説明】

(原料)本発明の出発原料であるDMNは、酸化反応に支障のない純度を有しているものであればどのような方法で製造されたものでも使用することができる。

(原料の供給方法)本発明による方法の特徴はDMNの供給方法にある。本発明においてはDMNは連続的に反応系に供給される。その際、DMNの時間当たりの供給量(重量)を、反応液重量の0.01~0.1倍の範囲内に維持することが重要である。なお、反応液重量とは、反応系に供給される原料、溶媒および触媒の合計重量をいう。反応に使用すべきDMNを反応系に一括供給した場合は、トリメリット酸などの不純物が副生し2, 6-NDCAの収率および品質が低下するばかりでなく、酸化反応により発生する反応熱の制御も困難となり好ましくない。また、DMNを連続的に供給するとして

3

も、その供給量が上記範囲未満であると反応効率が悪くなるため経済的でなく、一方上記範囲を越えると上記した一括供給の場合と同様の問題を生じる。DMNは溶融状態で反応系に供給してもよいが、反応溶媒に溶解して供給することもできる。

【0007】(触媒)本発明で使用される触媒は、コバルト、マンガン及び臭素を含有するものである。触媒成分として用いられるコバルト化合物及びマンガン化合物については特に制限はないが、例えばコバルト及びマンガンの半酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マレイン酸などの脂肪族カルボン酸塩；ナフテン酸などの脂環式カルボン酸塩；安息香酸、テレフタル酸、ナフトエ酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族カルボン酸塩；水酸化物、酸化物、炭酸塩、ハロゲン化物などの無機塩類を挙げることができる。これらの中で、特に酢酸塩及び臭素化合物が好ましい。コバルト化合物及びマンガン化合物は反応に共存させて使用される。本発明による方法では、コバルト化合物とマンガン化合物の割合は、金属モル比でコバルト：マンガンを5：1～1：20、好ましくは1：1～1：10の範囲である。コバルト及びマンガンの使用量(合計金属モル量として)は、時間当たりのDMN供給(モル)量の0.005～0.5倍、殊に0.01～0.1倍の範囲であることが好ましい。即ち、反応系に存在するコバルトおよびマンガンの合計量(モル)に対するDMNの供給速度(モル/時)を10～100の範囲となるように設定することが好ましい。この範囲未満では反応が著しく遅く、該範囲を越えるとDMNの燃焼等により2,6-NDCAの収率および品質が低下して、さらに溶媒として使用された酢酸等の脂肪族カルボン酸の燃焼も著しく、経済的に2,6-NDCAを製造することが困難となる。

【0008】触媒成分中に含まれる臭素化合物としては、例えば、分子状臭素、臭化水素、アルカリ金属臭化物、アルキル土類金属臭化物、臭化水素酸塩等の無機臭素化合物、または臭化メチル、臭化エチル、プロモホルム、臭化エチレン、プロモ酢酸などの有機臭素化合物を例示することができる。これらの中でも、臭化水素、臭化ナトリウム、臭化カリウムまたは臭化アンモニウムが好ましい。臭素化合物の臭素原子としての使用量は、溶媒中に含まれるコバルト及びマンガン原子の合計モル数に対し、0.05～10モル倍、好ましくは0.1～5モル倍の範囲である。

【0009】(溶媒)溶媒としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の脂肪族カルボン酸を単独、あるいはこれら脂肪族カルボン酸にベンゼン等の芳香族化合物、ヘキサン等の脂肪族化合物などいわゆる有機溶媒を混合した混合溶媒として用いてもかまわない。混合溶媒を用いる場合には、混合溶媒中に占める脂肪族カルボン酸の割合は特に制限はないが、好ましくは25重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上である。特に好ましい溶媒

4

は、炭素数2～4の脂肪族カルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸である。溶媒の使用量は、反応生成物の2,6-NDCA1重量部に対し、1～50重量部、好ましくは2.5～25重量部である。これより少ない量では溶媒に不溶の2,6-NDCAのスラリー濃度が高くなって攪拌が困難となり、色相等の品質も低下する。また、これより多い溶媒量では生産効率が著しく低下する。

【0010】(分子状酸素)分子状酸素としては、純酸素の他、純酸素を窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスで任意の濃度に希釈したものでも使用できるが、空気でも十分である。

【0011】(反応条件)本発明の方法では、半回分式および連続式のいずれの方式でも実施することができる。なお、本発明でいう「半回分式」とは、原料を連続的に反応系に供給して反応させるが、反応生成物は連続的には反応系外に取り出さずに、原料の供給を停止しそして反応終了後に生成物を取り出す反応方式を指す。半回分式で反応を実施する場合の典型的な方法を示すと、溶媒および触媒を反応器に仕込み、これに分子状酸素含有ガスを吹き込みながら、所定の温度及び圧力でDMNを溶融または溶解状態で連続的に供給し、所定量のDMNを供給した後、一定時間酸素含有ガスを吹き込みを続け反応を完結させる。連続式で反応を実施する場合の典型的な方法を示すと、溶融または溶解状態のDMN及び触媒を溶解した溶媒を所定の速度で反応器に連続的に供給し、これに所定の温度及び圧力で酸素含有ガスを吹き込むとともに、反応器内の液量を一定に保つように生成物を連続的に反応系外に連続的に抜き出しながら酸素反応を行う。反応温度は、好ましくは150～220℃の範囲であり、反応温度がこれ未満であると反応速度が著しく遅くなるため好ましくなく、これを越える温度では、溶媒や原料の燃焼による損失が増加するため好ましくない。反応圧力には特に制限はないが、反応速度を考慮すると、気相中の酸素分圧が絶対圧で0.2～1.0kg/cm²となるような圧力が好ましい。

【0012】(生成物の分離)目的生成物である2,6-NDCAは、溶媒に対する溶解度が極めて低くその殆どが固体として析出するので、反応終了後、反応混合物を冷却して濾別することにより回収することができる。一方、触媒及び未反応の原料やその酸化中間体は溶媒に可溶であるので、濾過によって回収された濾液は反応や濾過操作で失われた触媒を必要量補充するだけで繰り返し使用することができる。

【0013】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

還流冷却装置、ガス導入管、原料送液ポンプ、背圧調整器および誘導攪拌機を備えた5L容量のチタン製オート

5

クレープに酢酸2250g、酢酸コバルト4水和物 1.59g (6.4mmol Co)、酢酸マンガン4水和物 1.56g (6.4mmol Mn)、臭化カリウム 0.95g (8.0mmol) を仕込み、窒素で反応系内を置換し、背圧調整器で系内の圧力が30kg/cm²Gとなるように調整した。反応器内の温度が200℃になるまで加熱し、空気を30NL/分で内圧が30kg/cm²Gに保たれるように供給した。系内が安定したところで140℃に加熱溶解したDMN 200g (1.28mol) を2時間かけて連続供給した〔反応液重量に対するDMNの毎時供給量は0.041 (反応最終) ~ 0.044 (反応初期) に相当する〕。原料DMNの供給終了後、系内を200℃、30kg/cm²Gに保ったまま1時間空気の供給を続けた。反応終了後、オートクレープを室温まで冷却し、析出した固形物を濾過して回収し、温水600gで洗浄した。固形物を乾燥したところ、淡いクリーム色の固体状2, 6-NDCA 255gが得られた。NDCA純度は99.7%、収率は92%であった。

【0014】比較例1

2, 6-DMNの供給を30分間で行った〔反応液重量に対するDMNの毎時供給量は0.164 (反応最終) ~ 0.176 (反応初期) に相当する〕以外は、実施例1と同様に反応を行ったところ、小豆色の固形物219gが得られた。このものの2, 6-NDCA純度は86

6

%, 収率68%であった。

【0015】実施例2

実施例1と同じ反応装置に、酢酸2250g、酢酸コバルト4水和物 15.9g (64mmol)、酢酸マンガン4水和物 15.6g (64mmol)、臭化カリウム 9.5g (80mmol) を仕込み、窒素で反応系内を置換し、背圧調整器で系内の圧力が0kg/cm²Gとなるように調整した。系内が安定したところで140℃に加熱溶解したDMN 200g (1.28mol) を2時間かけて連続供給した〔反応液重量に対するDMNの毎時供給量は0.040 (反応最終) ~ 0.044 (反応初期) に相当する〕。原料DMNの供給終了後、系内を200℃、30kg/cm²Gに保ったまま1時間空気の供給を続けた。反応終了後、オートクレープを室温まで冷却し、析出した固形物を濾過して回収し、温水600gで洗浄した。固形物を乾燥したところ、淡いクリーム色の固体状2, 6-NDCA 243gが得られた。NDCA純度は97.0%、収率は85%であった。

【0016】実施例3

反応温度を230℃とした以外は実施例1と同様に反応を行った結果、薄茶色の固体245gが得られた。2, 6-NDCAの純度は95%であり、収率は84%であった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.